

THERMAX®中粒子热裂解法炭黑

在耐火材料中的应用

于海元¹, 张赟¹

(1. 中联橡胶有限责任公司, 北京, 100101)

摘要: 本文介绍了 THERMAX®中粒子热裂解法炭黑在镁碳砖、不定形耐火材料、泡泥中的应用。热裂解工艺使得 THERMAX®N990 有低结构、大粒径等特点。合适的粒径和低结构能提升 THERMAX®N990 在耐火材料中的分散性, 利于脉状网络结构的形成。通过对比实验, THERMAX®N990 替换石墨达到 8% 时, 镁碳砖的气孔率最小, 抗折强度和抗压强度等综合性能最优。不定形耐火材料中, 添加 THERMAX®N990 到 3% 左右, 能提升耐炉渣性、抗热震性、抗氧化性等性能。结合耐火材料的低碳趋势以及环保要求, 分析了 THERMAX®N990 的应用前景。

关键词: THERMAX®N990、耐火材料、粒径、结构、

Abstract: This article introduces the applications of THERMAX®N990 in MgO-C bricks, casting refractories and tap hole clay. THERMAX®N990 which is a medium thermal carbon black can improve the main properties of refractories since it has appropriate particle size and low micro-structure. The refractories' properties, such as high temperature strength, slag-resistance, thermal shock resistance, can be improved by adding THERMAX®N990. THERMAX®N990 also has advantages in low carbon containing refractories which meets the tendency of metallurgical industry development.

Keywords: THERMAX®N990、refractory、particle size、carbon structure

因为碳和碳质物显示出优良的耐炉渣腐蚀和抗炉渣渗透性能，所以上个世纪以来，碳和碳质物一直被应用在钢炉内的含碳耐火材料中。随着冶金行业的发展，氧气顶吹炉和电炉的出现，钢炉内的热环境和化学环境更加严酷，因此对耐火材料的性能要求也越高。国外很早就有对 THERMAX®N990 中粒子热裂解法炭黑在含碳耐火材料领域的研究与应用。近年来，随着国内科研工作者对炭黑的研究逐渐深入，THERMAX®N990 受到的关注度也越来越高。本文主要介绍了 THERMAX®N990 在耐火材料中的应用优势。

一、THERMAX®N990 的性能结构特点

1.1 炭黑的命名原则

THERMAX®N990 是天然气（主要是甲烷）在 1300—1400℃ 的高温下，隔绝氧气热裂解生成。热裂解生产工艺使得 THERMAX®N990 具有大粒径、低结构等其他炉法炭黑和石墨不具有的独特性能。因为生产过程中隔绝空气，所以和其他形态的炭黑相比，THERMAX®N990 的炭含量高，灰分和硫含量低。根据 ASTM D 1765 的规则，炭黑的命名是采用一个拉丁字母和三个数字的分类命名法。首字母 N 代表正常硫化速度，S 代表缓慢硫化速度；三个数字中的第一个数字代表炭黑的粒径（或比表面积），数字越大表示粒径越大（比表面积越小），如 9 就代表 THERMAX®N990 是所有炭黑中粒径最大的。后两个数字由生产厂家命名，但也存在规律可循，第二个数字和第一个数字相同，表示的是标准结构的炭黑。THERMAX®N990 的第三个数字 0 代表炭黑微粒是粒状的。

1.2 THERMAX®N990 的微观粒径

图 1.2.1 是 THERMAX®N990 在扫描电子显微镜（SEM）下的照片，从图中可以看出 THERMAX®N990 的粒子大，并呈相对球形，而且粒子团聚少。球形粒子对耐火材料的抗炉渣性能可以发挥独特的性质。根据圆盘离心检测，THERMAX®N990 的平均粒子直径为 280nm，粒径分布较宽，为 100-700nm。

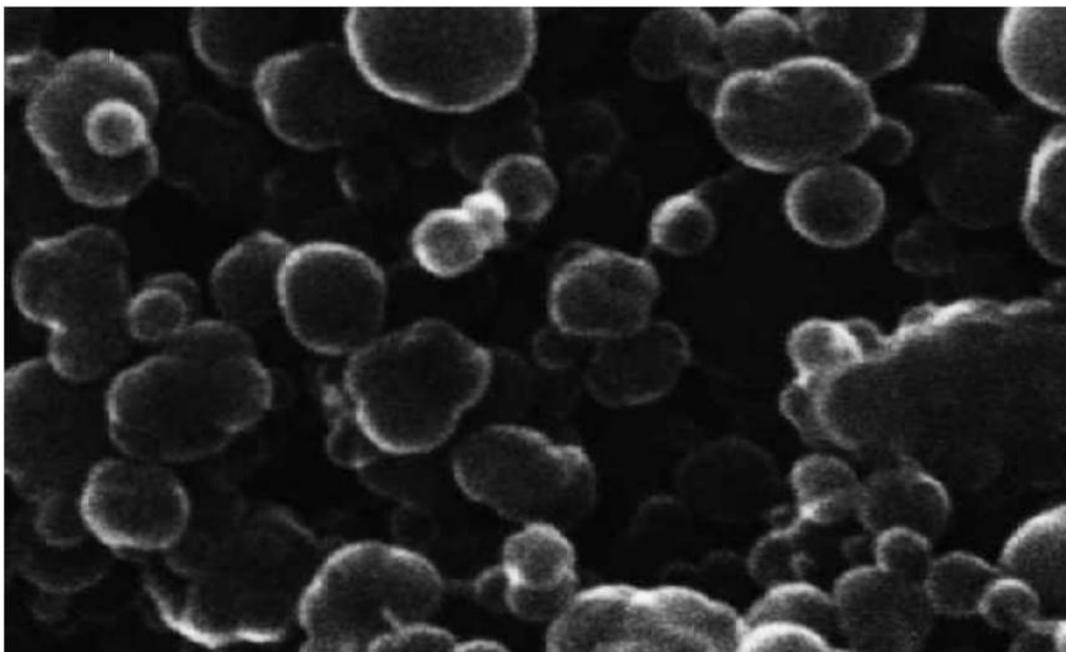


图 1.2.1 THERMAX@N990 在扫描电子显微镜 (SEM) 的照片

1.3 THERMAX@N990 的结构特征

炭黑在粒子间聚集的地方以化学键连接, 形成团聚状的一次结构, 一次结构不易被破坏。一次结构形成后, 一次聚集体彼此再通过范德华力相互吸引, 形成炭黑的二次结构, 但是二次结构在混合时易被剪切力破坏。一次结构和二次结构的总和就是炭黑的总结构。炭黑的结构越低, 团聚程度就越低, 在混合时就越容易分散。图 1.3.1 是 THERMAX@N990 和其他炉法炭黑的直观图 (注: 图中炭黑粒径不成比例)。炭黑的结构以每 100 克炭黑吸收的邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 的值来表示, 表 1.4.1 列出了 THERMAX@N990 包括 DBP 吸收值等几个重要指标。



图 1.3.1 N990, N762, N550 的结构比较（注：图中炭黑粒径不成比例）

1.4 THERMAX®N990 的性能指标

因为 THERMAX®N990 在造粒过程中采用的是干法造粒，与传统的湿法造粒不同，所以炭黑中的水分含量很低，接近 0，可以很好的应用在对含水量要求苛刻的耐火材料中。极低的硫含量有助于环保，也有利于改善操作环境。表 1.4.1 列出了 THERMAX®N990 根据 ASTM 标准测出的重要指标数据。

性能指标	测试方法	THERMAX®N990
形态		无定形
325 目网筛余物 (PPM) 最大值	ASTM D1514	15
水分含量%		0.0
灰分含量最大值%	ASTM D1506	0.02
pH	ASTM D1512	9-11
硫含量 PPM		60
堆积密度 g/cm ³		0.64
粒子硬度	ASTM D5230	8.0
加热减量% (最大值)	ASTM D1509	0.1
DBP ml/100g	ASTM D2414	34-44
氮表面积 m ² /g	ASTM D6556	7-12
平均粒径, nm		280

粒径分布 nm		100-700
---------	--	---------

表 1.4.1 THERMAX®N990 的性能指标

二、THERMAX®N990 在镁碳砖材料中的应用

2.1 原料和试样制备

THERMAX®N990 可以与其他形态的碳比如鳞片石墨一起并用，应用在镁碳砖、钢包渣线砖等相关耐火材料中。表 2.1.1 是镁碳砖添加不同比例的 THERMAX®N990 和石墨的样品^[2]。其中 MgO-C 砖，每块 7.2Kg。用 THERMAX®N990 分别替换 2%wt，4%wt，6%wt，8%wt，10%wt 的石墨，分别制成不含炭黑的 1 号样品和炭黑替换的 2-6 号样品。

成份 编号	电熔 MgO (Kg)				石墨 (Kg)	酚醛树脂 (Kg)	N990 (Kg)
	5-3mm (34%)	3-1mm (30%)	1-0mm (16)	细粉 (20%)			
1	2.15	1.9	1	1.27	0.86	0.57	0
2	2.15	1.9	1	1.27	0.72	0.58	0.144
3	2.15	1.9	1	1.27	0.576	0.59	0.288
4	2.15	1.9	1	1.27	0.432	0.44	0.432
5	2.15	1.9	1	1.27	0.228	0.56	0.576
6	2.15	1.9	11	1.27	0.144	0.56	0.72

表 2.1.1 镁碳砖添加不同比例的 THERMAX®N990 和石墨样品

2.2 结果与讨论

表 2.2.1 是各个样品的测试性能^[2]。可以看出 THERMAX®N990 的加入，显著的改善了镁碳砖的气孔率、抗压、抗折强度，当 THERMAX®N990 替换石墨达到 8%（样品 5）的时候，气孔率最小，抗折强度和抗压强度的综合性能也最优。

性能 \ 样品	1	2	3	4	5	6
体积密度(未排除气孔)g/cm ³	3.605	3.204	3.128	3.155	2.939	3.152
真密度(已排出气孔) g/cm ³	3.144	2.948	3.008	3.000	2.838	2.919
显气孔率%	13.64	8.00	3.85	3.7	3.45	7.41
抗压强度 MPa	25.29	25.07	26.07	30.38	35.26	39.06

抗折强度 MPa	5.36	11.71	12.34	15.44	15.48	20.76
----------	------	-------	-------	-------	-------	-------

表 2.2.1 样品的测试性能

THERMAX®N990 的粒径分布宽，较小粒径的炭黑更有利于填充在镁碳砖的空隙中。因此 THERMAX®N990 在镁碳砖中的分散程度要比石墨好。分散程度越高，烧结后的镁碳砖堆积密度就越大，高温强度就越大，耐炉渣腐蚀能力就越强，使用寿命就越长。

THERMAX®N990 的粒径分布在 100-700nm，在 100nm 左右的粒子能够达到纳米级颗粒的效果，使得镁碳砖的抗热震性机理发生改变。这种机理是通过应力集中和应力辐射的平衡效应，通过吸收和辐射能量，使得镁碳砖没有明显的应力集中现象，从而达到力学平衡；此外，能量传递效应使裂纹的扩展受阻，防止材料开裂^[1]。虽然 THERMAX®N990 的导热效果比石墨略差，但是因为 THERMAX®N990 的分散性好，能很好的在镁碳砖中形成网络结构，因此能改善镁碳砖的抗热震性。

2.3 THERMAX®N990 的应用优势

目前，随着低碳钢，超低碳钢的应用，冶金行业对耐火材料的低碳要求也越来越苛刻。最好的解决方法就是炭黑和石墨混用，乃至全部使用炭黑。

镁碳砖的原料中，原来一般使用焦油或者沥青作为粘结剂。随着环保意识的提高，现在主要采用树脂，如酚醛树脂，作粘结剂。研究发现，炭黑能够提高酚醛树脂的烧蚀性能并且对酚醛树脂的热分解具有催化作用^[3]。在酚醛树脂中使用 THERMAX®N990 炭黑的另一个优势是，THERMAX®N990 的大粒径可以大幅提高树脂中碳的填充量。用的树脂减少，则可以减少对水的需求，从而获得更好的性能。此外，与其他碳素源相比，THERMAX®N990 能更好的形成原位碳化物，如 MgC、SiC 等，而这些碳化物能提高镁碳砖的强度。

三、THERMAX®N990 在不定形耐火材料中的应用

不定形耐火材料是把粗大和细小的耐火材料制作成粉状，然后现场施工时添加粘结剂，混合均匀再使用的一种耐火材料。炭含量一般在 3%wt 以下，远比镁碳砖中的碳含量要低，但是性能要求却没有降低，因此对碳的耐腐蚀和耐化学性能要求更高。而且不定形耐火材料使用前未经烧结，颗粒间只能靠粘结剂的作用使其粘结为一个整体。不定形耐火材料的发展中，粘结剂的使用是关键，一般采用水或者水泥。混合料中少用水，可以改善不定形耐火材料的性能。传统浇注料的用水量大于 10%，而上个世纪 80 年代至今，高技术浇注料用水量在 4% 左右。THERMAX®N990 的 pH 值是炭材料中最高的，因此 THERMAX®N990 可以与碱性的氧化物和碳基耐火材料较好的相容，所以 THERMAX®N990 的加入，可以在减少

用水的情况下达到目标碳含量和浇注黏度。

炭黑在生产过程中，因生产工艺的条件，在局部会结焦形成硬碳，筛余物含量主要就是硬碳。如果炭黑的筛余物含量过大，炭黑就不容易分散。从表 1.4.1 看出 THERMAX®N990 的 325 目筛余物含量低并且结构低，所以在浇注料中的分散程度高。石墨和炭黑相比，因为石墨是层状结构，每一层是由重复的等边六边形构成，层和层之间靠范德华力吸引，所以石墨的粒径要比 THERMAX®N990 的粒径大，而且 THERMAX®N990 炭黑粒子的硬度柔软，加工时也易于分散。因此和石墨相比，THERMAX®N990 炭黑能够更好的分散在不定型耐火材料中。分散度越高，耐火材料的堆积密度越大，从而降低制品的气孔率，性能就越好，使用寿命越长。

石墨因为是层状的结构，所以可以根据力学平衡条件，通过杨氏方程求出炉渣对石墨的润湿角 $\theta > 90^\circ$ ，因此炉渣是不能润湿石墨的，这就是石墨能抵抗炉渣的原因。THERMAX®N990 粒径通过 SEM 照片看出是球状的，炉渣在球面的润湿是通过能量最低的原则求出，球面比平面更难润湿，因此 THERMAX®N990 比石墨有更好的耐炉渣性能。

THERMAX®N990 是高纯度的甲烷气体在隔绝氧气下产生，所以碳含量很高，极低的硫含量和灰分，并且碳自身是惰性的，因此 THERMAX®N990 显示出优异的抗氧化性能和耐化学腐蚀性能。表 3.1 是 THERMAX®N990 在化学电子能谱学分析 (ESCA) 下得到的数值。ESCA 可以测量材料表面达到 $50 \times 10^{-10} \text{m}$ 深度的化学性质。碳和氧是 THERMAX®N990 是表面仅能分辨的元素，证明了其高纯度。

元素	碳%	氧%	硫%
THERMAX®N990	98.4	1.6	0

表 3.1 THERMAX®N990 在化学电子能谱学分析 (ESCA) 下的测量值

美国的专利中^[4, 5]，对含有 THERMAX®N990 的浇注料耐火材料做过系统的研究。专利中指出 THERMAX®N990 能克服硅微粉、铝微粉等细粉微粒的局限，减少用水量的同时增加耐火浇注料的碳含量和密度及强度。碳的熔点很高，线膨胀系数小，导热型好，可以渗透到浇注料的颗粒孔隙内或在颗粒之间形成脉状网络弹链结构，形成“碳结合”，提高耐火材料的高温强度，THERMAX®N990 的分散性好，网状结构均匀。国内对 THERMAX®N990 在浇注料中的研究逐渐开始。图 3.2 和 3.3 是没添加 THERMAX®N990 和添加 THERMAX®N990 后，铁沟料被炉渣腐蚀和渗透的实物对比图。

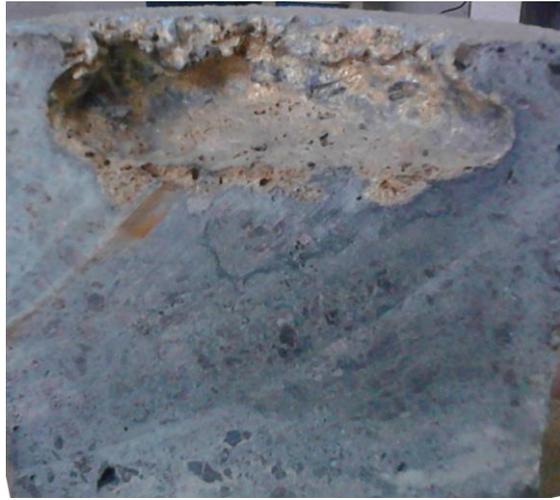


图 3.2 没有 THERMAX@N990 的浇注料 图 3.3 含 2% 的 THERMAX@N990 的耐火材料

图 3.2 是没有添加 THERMAX@N990 的浇注料被炉渣腐蚀的情况，从图中可以看出，铁沟料的内层已经被别炉渣完全渗透，无论表面还是内部都被炉渣严重腐蚀；图 3.3 是添加了 2% 的 THERMAX@N990 后耐火材料的截面图，从图中可以看出，铁沟料的内部完好无损，浇注料的表面只被炉渣腐蚀了 1cm。

因为耐火材料和冶金行业是劳动密集型行业，所以环保设施和劳动条件的改善对员工乃至企业都有益处。THERMAX@N990 炭黑的含硫量很低，因此生产过程中不会产生 H_2S 气体，这也符合日益苛刻的环保要求。

四、THERMAX@N990 在泡泥中的应用及优势

泡泥主要应用在钢铁工业高炉的出铁口，泡泥的性能对于铁口的维护和高炉的寿命起着决定性的作用。出铁时，泡泥要承受 $1500^{\circ}C$ 以上的高温，重新堵铁口的时候，旧泡泥的温度急剧降到 $200^{\circ}C$ 。如此反复，泡泥内部会产生巨大的热内应力，同时，随着粘结剂的挥发，新旧泡泥的接触面会产生大量的气孔和缝隙，就容易在出铁时被铁水冲刷脱落，这个过程俗称热机械腐蚀。泡泥加入 THERMAX@N990 后，因为炭黑能形成网络状的结构，并且伴有应力集中和应力分散的平衡，而且 THERMAX@N990 的纯度高，随着固定碳含量的增加，泡泥的显气孔率逐渐降低，因此泡泥能更好的抗热机械腐蚀。此外，还能改善泡泥的加工性能，提升泡泥的可塑性，在出铁的时候，很好的形成蘑菇状的出铁口。

传统的泡泥粘结剂使用沥青和煤焦油，但是沥青和煤焦油对作业人员有害，所以国外已经明令禁止，发达国家很多使用 THERMAX@N990 炭黑和树脂在泡泥中代替沥青和煤焦油。这种泡泥在中低温时，由于酚醛树脂的缩聚反应而硬化，泡泥的早强性好，在高温时形

成碳结合，高温强度优良，不会出现堵塞事故，操作十分方便。在酚醛树脂中使用 THERMAX®N990 的优势是 N990 的大粒径可以大幅提高树脂中碳的填充量。用的树脂减少，可以减少对水的需求，从而获得更好的性能。所有这些优势都为改善炉前的工作环境、减轻工人的劳动强度起到了积极的作用。

五、结论

THERMAX®N990 因其自身的独特性质，所以在耐火材料行业有很大的应用优势。THERMAX®N990 的平均粒径为 280nm 且分布宽，所以能更好填充到耐火材料的缝隙中，降低气孔率，提高堆积密度，提升抗热震性和高温强度。低灰分含量和炭黑粒子的惰性，能提高耐火材料的抗化学腐蚀和抗氧化性。极低的硫含量，能改善劳动条件，保护环境。THERMAX®N990 加入，可以降低镁碳砖的总炭含量，符合低碳耐火材料的趋势，满足低碳钢冶炼要求。

参考文献

- [1]. 唐光盛，李林，刘波，贺智勇，刘开琪，彭小艳，《纳米炭黑对低碳镁碳耐火材料抗热震性的影响》，《中国冶金》Vol.18，No.8 August 2008。
- [2]. 李佳佳，张梅，王习东，《新型含碳耐火材料实验研究》，冶金工程学院，北京科技大学，2003 届本科毕业论文。
- [3]. 杨学军，丘哲明，胡良全，吴斌，《纳米炭黑对酚醛树脂烧蚀耐热性能的影响》，《固体火箭技术》，1006-2793（2004）02-0141-04。
- [4].US Patent 6,395,662, Non-Slumping Sprayable Refractory Castables Containing Thermal Black. (含热裂解炭黑的不塌陷可喷射耐火材料浇注料)
- [5].US Patent 6,313,055, Refractory Castables Containing Thermal Black. (含热裂解炭黑的耐火材料浇注料)